



Document Summary



[Preview Claims](#)
[Preview Full Text](#)
[Preview Full Image](#)

Email Link:

Document ID: JP 11-224664 A2

ID:

Title: LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY HAVING HIGH MOISTURE RESISTANCE AND HIGH SAFETY

Assignee: NIKKI CHEMCAL CO LTD

Inventor: WATANABE MASAKI
TOIDA TSUTOMU
MAEDA MAKOTO
FUJITA TAKAYUKI
MIZUSAWA KOJI
SAKAI MASAHIRO
FUJII YOSHIO
SAKAGUCHI MASAMI

US Class:

Int'l Class: H01M 04/02 A; H01M 04/58 B; H01M 04/62 B; H01M 10/40 B

Issue Date: 08/17/1999

Filing Date: 02/06/1998

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a safe lithium-ion secondary battery having high moisture- resistance where battery performance is prevented from decreasing caused by the effect of water on lithium containing complex oxide of a positive electrode material, and heat generation at the time of short-circuiting, etc., of the battery can be inhibited low.

SOLUTION: This lithium-ion secondary battery has positive electrodes containing a positive electrode material made of particulates of lithium containing complex oxide, negative electrodes containing an active material enabling occlusion and emission of metal lithium, a lithium alloy and lithium ions, and an electrolyte. Here, at least one of surfaces of the lithium containing complex oxide particulates and surfaces of the positive electrodes have film made of a water-repellent material. At least one selected from among a fluorine containing macromolecular compound and an organosilicon compound are desirable as the

water-repellent material.

(C)1999,JPO

Copyright © 1993-2000 Aurigin Systems, Inc.
[Legal Notices](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-224664

(43)公開日 平成11年(1999)8月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-25401	(71)出願人	000226220 日揮化学株式会社 東京都千代田区岩本町二丁目1番15号
(22)出願日	平成10年(1998)2月6日	(72)発明者	渡辺 政喜 新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内
		(72)発明者	戸井田 努 新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内
		(72)発明者	前田 誠 新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内
		(74)代理人	弁理士 育麻 昌二
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高耐湿性、高安全性リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 正極材のリチウム含有複合酸化物が水分の影響を受けて電池性能が低下するのを防止すると共に、電池の短絡などの場合の発熱を少なく抑えることができる耐湿性に優れた安全性が高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウム含有複合酸化物微粒子よりなる正極材を含む正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を含む負極と、電解質とを有するリチウムイオン二次電池において、該リチウム含有複合酸化物微粒子の表面及び該正極の表面のうちの少なくとも一方が、撥水性物質の被膜を有する。撥水性物質としては、フッ素含有高分子化合物及び有機ケイ素化合物の中から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム含有複合酸化物微粒子よりなる正極材を含む正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸収放出可能な活物質を含む負極と、電解質とを有するリチウムイオン二次電池において、該リチウム含有複合酸化物微粒子の表面及び該正極の表面のうちの少なくとも一方が、撓水性物質の被膜を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】撓水性物質が、フッ素含有高分子化合物および有機ケイ素化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐湿性が改良されると共に安全性が向上したリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池はニッカド電池やニッケル水素電池に比べて体積エネルギー密度、質量エネルギー密度が高いので、携帯電話、カメラ一体型VTR、ノート型パソコンなどの携帯機器の電源としての発展が期待されている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有複合酸化物微粒子よりなる正極材を含む正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸収放出可能な活物質を含む負極と、電解質とを有するリチウムイオン二次電池において、該リチウム含有複合酸化物微粒子の表面及び該正極の表面のうちの少なくとも一方が、撓水性物質の被膜を有することを特徴とする。撓水性物質としては、フッ素含有高分子化合物及び有機ケイ素化合物の中から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

リチウムイオン二次電池用正極材として用いられているコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムまたはマンガン酸リチウムなどの複合酸化物は、微粒子の状態ではもちろんのこと、正極を形成させた後でも、空気中に放置するとその結晶粒子の表面に空気中の水分が吸着する。このような、水分が吸着した正極材を用いて製造された正極または水分を吸着していない正極材を用いて製造された後水分を吸着した正極を用いた場合は、水分を吸着していない正極を用いた場合よりもリチウムイオン二次電池の充放電効率などの電池性能が低下する。特に上記の傾向は、ニッケル酸リチウムに著しい。正極材または正極にいったん水分が吸着すると、例えば加熱などの乾燥処理をして吸着した水分を除去しても、電池性能は劣る。このため、従来は正極材を製造後、乾燥ガス雰囲気中に保管するなど湿気との接触を断つための方法がとられている。また正極の製造工程でもできるだけ湿潤空気との接触を避けるため、ドライルームなど除湿設備を設けた作業室で作業するなどの方法がとられている。さらに正極そのものも、電池に組み込むまでは湿気に触れないようにしなければならない。そこで、これら正極材や正極の耐湿性を向上させ取扱を容易にすることが望まれている。また複合酸化物を正極材に用いたリチウムイオン二次電池は、短絡や誤用などにより大電流が流れた場合、電池温度が上昇し発熱がある。このようなときの電池の安全性確保のために種々の安全対策が

施されているが、さらなる安全性の向上が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、正極材のリチウム含有複合酸化物が水分の影響を受けて電池性能が低下するのを防止すると共に、電池の短絡などの場合の発熱を少なく抑えることができる安全性が高いリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウムイオン二次電池は、リチウム含有複合酸化物微粒子よりなる正極材を含む正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸収放出可能な活物質を含む負極と、電解質とを有するリチウムイオン二次電池において、該リチウム含有複合酸化物微粒子の表面及び該正極の表面のうちの少なくとも一方が、撓水性物質の被膜を有することを特徴とする。撓水性物質としては、フッ素含有高分子化合物及び有機ケイ素化合物の中から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【0005】本発明で用いられるリチウム含有複合酸化物としては、リチウムイオン二次電池用の正極材として用いられているコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム又はマンガン酸リチウムなどの複合酸化物、またはコバルト原子、ニッケル原子、マンガン原子の一部が他の元素で置換された複合酸化物が挙げられる。例えば、ニッケル酸リチウムの結晶構造中にC_o、Mn、Fe、Mg、Alなどの金属元素の1種または2種以上が均一に固溶した構造の複合ニッケル酸リチウムが用いられる。この場合、上記のリチウム、ニッケル以外の金属元素をMとしたときのそれぞれの原子比が、Ni/M=70/30~95/5、Li/(Ni+M)=0.95~1.30の範囲にあるような複合ニッケル酸リチウムが好ましい。

【0006】このようなリチウム含有複合酸化物の製造法は特に制限なく、従来公知の方法で製造されたものが用いられる。例えば、上記の複合ニッケル酸リチウムは、本出願人が先に出願した特願平8-284380に記載の方法で製造される。すなわち、硝酸ニッケルなどの水溶性ニッケル化合物と第三成分の金属の硝酸塩などの水溶性金属化合物の混合水溶液に、アルカリを添加してニッケル化合物と第三成分の金属化合物の共沈殿物を得る。この共沈殿物を乾燥、焼成した粉末と水酸化リチウムなどのリチウム化合物を混合し、600~850℃で焼成することにより、微粒子として得られる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の第一の実施形態においては、リチウム含有複合酸化物の微粒子製造後直ちに撓水性物質で処理し微粒子表面に被膜を形成してから、それを用いて正極を形成する。第二の実施形態においては、リチウム含有複合酸化物の微粒子製造後直ちに正極に形

成してから撓水性物質で処理し正極表面に被膜を形成する。第三の実施形態は、第一の実施形態と第二の実施形態を併用したもので、リチウム含有複合酸化物の微粒子製造後直ちに撓水性物質で処理し微粒子表面に被膜を形成してから、それを用いて正極を形成し、さらに撓水性物質で処理して正極表面に被膜を形成する。いずれの場合も、撓水性物質で処理するまでは、できるだけ湿潤空気との接触を避けるため、ドライルームなど除湿設備を設けた作業室で作業することが望ましい。リチウム含有複合酸化物の微粒子製造と正極の製造を、同一場所で連続的に行なう場合は第二の実施形態で良いが、異なる場所または異なる時期に行なう場合は第一または第三の実施形態が望ましい。

【0008】本発明で用いられる撓水性物質としては、前記第一、第二または第三の実施形態において、充放電に伴う正極でのリチウムイオンの吸蔵、放出が撓水性物質で阻害されるようなことのない、すなわちリチウムイオン伝導性を有するものでなければならない。このような撓水性物質としては、フッ素含有高分子化合物または有機ケイ素化合物などが挙げられるが、リチウムイオン伝導性を有する撓水性物質であれば、特に制限はない。具体的な化合物としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物、トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシランなどのオルガノクロロシラン類の重縮合物からなるシリコーン系高分子化合物、またはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、デシルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が挙げられる。

【0009】リチウム含有複合酸化物微粒子（正極材）または正極の撓水性物質による表面処理の方法は特に制限はないが、浸漬またはスプレーが便利である。撓水性物質が液状の場合は、その粘度に応じて、そのまま、あるいは適当な有機溶媒に溶解させたもの、撓水性物質が固体状の場合は適当な有機溶媒に溶解させたもの、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの撓水性物質をN-メチルピロリドンなどの有機溶媒に溶解したもの、に浸漬するか、それをスプレーする。その後有機溶媒を除去、乾燥することにより、撓水性物質の被膜が正極材または正極の表面に形成され、目的の高耐湿性のリチウム含有複合酸化物からなる正極材または正極が得られる。

【0010】正極材から正極を形成する方法は従来公知の方法で良い。具体的には、リチウム含有複合酸化物微粒子に、アセチレンブラックなどの導電助剤、ポリフッ化ビニリデンなどの粘結剤及びN-メチルピロリドンなどの有機溶媒を混練してインク（スラリー）を調製する。このインクを集電体のアルミ箔に塗布し乾燥した後、正極材と集電体との接触を良くすると共に正極材の密度を高めるためにローラープレス機にかけることにより正極を得る方法や、正極材にアセチレンブラックおよびポリ四フッ化エチレン粉末を充分混合したのち、ロー

ラープレスでシート状に成形して正極を得る方法がある。

【0011】本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上記のようにして得られた正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質よりなる負極と、電解質及びセバレーターから構成されており、これらを用いて公知の方法で製造される。電池の形状は特に限定されず、コイン型、円筒型、角形など任意の形状が挙げられる。

【0012】リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質としては、グラファイト、カーボンブラックなどの炭素質物質が挙げられる。通常はこれらの炭素質物質とポリフッ化ビニリデンなどの結着剤の混合物が銅箔などの集電体に塗布、固着されて負極が構成される。電解質としては、LiClO₄、LiPF₆などのリチウム塩をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタンなどの有機溶媒に溶解させた液体電解質、ポリエチレンオキサイド系高分子化合物などの固体電解質が挙げられる。

【0013】さらに、正極と負極とを隔離し、短絡を防止しつつ、電解質およびリチウムイオンを透過させるための、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂の多孔性膜からなるセバレーターが正極と負極の間に設けるのが良い。

【0014】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限られるものではない。

【0015】

【実施例1】硝酸ニッケル（6水塩）494.2gおよび硝酸コバルト（6水塩）89.1gを2Lの純水に溶解した混合水溶液を調製した（A液）。また、炭酸ナトリウム318.0gを1.8L（リッター）の純水に溶解した炭酸ナトリウム水溶液を調製した（B液）。80℃の热水1LにA液とB液を同時に注加し、反応させた。得られた沈殿物を沪過、洗浄、乾燥したのち空气中で400℃で3時間、焼成して、Ni、Coの複合酸化物（Ni：Co原子比=85：15）を得た。上記で得られた複合酸化物にLi/（Ni+Co）原子比=0.97、1.03、1.10になるように水酸化リチウム粉末を加えて混合した後、ロータリーキルンを用いて酸素気流中で、750℃、10時間焼成することにより、複合ニッケル酸リチウム微粒子を得た。次いで、これを、それぞれポリ四フッ化エチレン溶液（旭硝子（株）製サイトップ）に浸漬した後、加熱して溶媒を蒸発させて、それぞれの微粒子の表面に撓水性被膜が形成された複合ニッケル酸リチウム微粒子（試料1、2、3）を得た。試料1、2、3のそれを大気中に1週間放置した後、これらにアセチレンブラックおよびポリ四フッ化エチレン粉末を75：20：5の重量比で充分混合したのち、ローラープレスで厚さ0.1mm、直径16mmの試験用正極を作製した。これらの正極と、プロピレン

カーボネットおよびジメトキシエタン混合溶液（体積比1:1）に1モル/LのLiClO₄を溶解した電解液、セパレーター（商品名：セルガード）、金属リチウム箔（厚さ0.2mm）を用いて試験用電池を作製した。これらの電池について充放電試験を行った。充放電条件は定電流で0.5mA/cm²の電流密度で行い、充電電位は4.3Vまで、放電電位は3.0Vまでの電位規制を行った。結果を表1に示す。

【0016】

【実施例2】実施例1と同様の条件で、Li/(Ni+Co)原子比=0.97の複合ニッケル酸リチウム微粒子を調製した。この微粒子を、ジクロロジメチルシリランの重結合物のトルエン溶液に浸漬した後加熱して溶媒を蒸発させて表面に撥水性被膜が形成された複合ニッケル酸リチウム微粒子（試料4）を得た。試料4を大気中に1週間放置した後、実施例1と同様の方法で正極および試験用電池を作成し、実施例1と同様の条件で充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0017】

【実施例3】実施例1と同様の条件で、Li/(Ni+Co)原子比=0.97の複合ニッケル酸リチウム微粒子を調製した。この微粒子を、テトラエトキシシリランのキシレン溶液（濃度5重量%）に浸漬した後溶媒を蒸発

させて、表面に撥水性被膜が形成された複合ニッケル酸リチウム微粒子（試料5）を得た。試料5を大気中に1週間放置した後、実施例1と同様の方法で正極および試験用電池を作成し、実施例1と同様の条件で充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0018】

【比較例1】実施例1と同様の条件でLi/(Ni+Co)原子比=0.97、1.03および1.10の複合ニッケル酸リチウム微粒子（試料6、7、8）を調製した。撥水性物質による処理を行わず、そのまま大気中に1週間放置した後実施例2と同様にして試験用正極および試験用電極を作成し、同様の充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0019】

【比較例2】実施例1と同様の条件でLi/(Ni+Co)原子比=0.97の複合ニッケル酸リチウム微粒子（試料9）を調製した。これを直ちに乾燥空気雰囲気中（露点：-50°C）で実施例2と同様にして試験用正極および試験用電池を作成し、同様の充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

	試料No.	Li/(Ni+Co)原子比	充電容量mAh/g	放電容量mAh/g	充放電効率%	撥水處理
実施例1	1	0.97	225	192	85.3	有
	2	1.03	220	187	85.0	有
	3	1.10	221	173	78.3	有
実施例2	4	0.97	220	180	81.8	有
実施例3	5	0.97	215	178	82.8	有
比較例1	6	0.97	215	152	70.7	無
	7	1.03	210	145	69.0	無
	8	1.10	211	132	62.6	無
比較例2	9	0.97	230	197	85.7	無

充電容量、放電容量は使用した正極材単位重量当たりに換算した

【0021】表1より、撥水性物質で処理した正極材は、1週間大気中に放置しても充電容量、放電容量および充放電効率の低下は殆どないことが示された。またこれらの撥水性物質で処理した正極材を含む正極を用いた電池の充電容量、放電容量および充放電効率は、正極材を調製後乾燥空気雰囲気中で取り扱い、水分の影響を受けていない試料9を用いた電池と比較してもほぼ同等の値を示していることから、正極材に撥水処理を行っても電池性能を低下させることはない。

【0022】

【実施例4】実施例1と同様の条件でLi/(Ni+Co)原子比=0.97および1.10の複合ニッケル酸リチウム微粒子を得た。次いで直ちにこれらにアセチレンブラック及びポリ四フッ化エチレン粉末を75:20:5の重量比で充分混合した後、ローラープレスで成型し厚さ0.1mm、直径16mmの正極を作成した。これらの正極を、それぞれポリ四フッ化エチレン溶液（旭硝子（株）製サイトップ）に浸漬したのち加熱して

溶媒を蒸発させて、正極表面に撓水性被膜が形成された試験用正極（試料10、11）を得た。これらの試験用正極を大気中に1週間放置したのち、プロピレンカーボネート及びジメトキシエタン混合溶液（体積比1:1）に1モル/LのLiClO₄を溶解した電解液、セパレーター（商品名：セルガード）、金属リチウム箔（厚さ0.2mm）を用いて試験用電池を作製した。これらの電池について、充放電試験を行った。充放電条件は、定電流で0.5mA/cm²の電流密度で行い、充電電位は4.3Vまで、放電電位は3.0Vまでの電位規制を行った。結果を表2に示す。

【0023】

【実施例5】実施例1と同様の条件でLi/(Ni+Co)原子比0.97の複合ニッケル酸リチウム微粒子を調製し、これを用いて実施例4と同様の方法で正極を作成した。次いでこの正極をジクロロジメチルシラン重縮合物のトルエン溶液に浸漬した後溶媒を蒸発させて、表面に撓水性被膜が形成された試験用正極（試料12）を得た。試料12を大気中に1週間放置した後実施例4と同様の方法で試験用電池を作成し、実施例4と同様の条件で充放電試験を行った結果を表2に示す。

【0024】

【実施例6】実施例1と同様の条件でLi/(Ni+Co)原子比0.97の複合ニッケル酸リチウム微粒子を調製し、これを用いて実施例4と同様の方法で正極を作

成した。次いでこの正極をテトラエトキシシランのキシリソ溶液（濃度5重量%）に浸漬した後溶媒を蒸発させて、表面に撓水性被膜が形成された試験用正極（試料13）を得た。試料13を大気中に1週間放置したのち実施例4と同様の方法で試験用電池を作成し、実施例4と同様の条件で充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0025】

【比較例3】実施例1と同様の条件で複合ニッケル酸リチウム微粒子を調製し、撓水性物質による処理を行わない以外は実施例4と同様にして試験用正極（試料14、15）を得た。これらの試験用正極を大気中に1週間放置したのち、実施例4と同様に試験用電池を作成し、充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0026】

【実施例7】実施例4～6で得られた試験用正極10、11、12および13について、大気中に放置せず直ちに実施例4と同様の電池を作成した。これらの電池について充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0027】

【比較例4】比較例3で得られた試験用正極14、15について、大気中に放置せず直ちに実施例4と同様の電池を作成した。これらの電池について充放電試験を行った。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

	試料No.	Li/(Ni+Co)原子比	充電容量mAh/g	放電容量mAh/g	充放電効率%	大気放置	撓水処理
実施例4	10	0.97	228	195	85.6	放置	有
	11	1.10	223	174	78.0	放置	有
実施例5	12	0.97	218	177	81.2	放置	有
実施例6	13	0.97	215	174	80.9	放置	有
実施例7	10	0.97	228	196	86.0	未放置	有
	11	1.10	223	175	78.5	未放置	有
	12	0.97	222	180	81.1	未放置	有
	13	0.97	219	179	81.7	未放置	有
比較例3	14	0.97	215	152	70.7	放置	無
	15	1.10	211	132	62.6	放置	無
比較例4	14	0.97	230	197	85.7	未放置	無
	15	1.10	227	178	78.4	未放置	無

充電容量、放電容量は使用した正極材単位重量当たりに換算した

【0029】表2から明らかなように、撓水処理した正極も、撓水処理をしない正極も、大気中に放置せず直ちに電池を作成した場合は殆ど同じ電池性能で、撓水処理

による悪影響は認められない。しかし、撓水処理した正極は大気中に1週間放置しても湿分の影響を受けず、電池性能の低下は殆ど認められないのに対し、撓水処理を

しない正極では大気中に1週間放置すると電池性能が大きく低下している。

【0030】

【実施例8】リチウムイオン二次電池の安全性試験として、次のような示差熱天秤による発熱試験を行った。実施例4~6と同様に作成した試料10、11、12、13を用いて電池を形成し、初期充電を4.3Vまで行った後、電池より正極を抜き取り真空脱氣して測定用試料を調製した。これにエチレンカーボネート(EC)を1:1(重量比)の割合で混合し、示差熱天秤にかけて空気雰囲気で昇温し、発熱量を測定した。発熱量はECの蒸発による吸熱と燃焼による発熱が平行して進行していることから、ECの蒸発による吸熱量を差し引いて発熱量を求めた。結果は比較例5の試料14の発熱量を100とした相対的発熱量を求めて表3に示した。

【0031】

【比較例5】実施例8と同様な方法で試料14、15を用いて、同様の発熱試験を行った。結果は試料14の発熱量を100として相対発熱量で表し、表3に示した。

【0032】

【表3】

試料No.	相対発熱量
10	60
11	50
12	55
13	65
14	100
15	95

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 隆幸
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内
(72)発明者 水沢 浩二
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内

(72)発明者 坂井 雅春
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内
(72)発明者 藤井 芳夫
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内
(72)発明者 坂口 正巳
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式会社開発研究所内